

① 日本国特許庁 (JP)

② 特許出願公開

③ 公開特許公報 (A)

昭55—15942

④ Int. Cl.³
C 06 B 31/32
47/14

識別記号

庁内整理番号
6464—4H
6464—4H

⑤ 公開 昭和55年(1980)2月4日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑥ 含水爆薬組成物およびその製造方法

⑦ 特 願 昭53—86941
⑧ 出 願 昭53(1978)7月17日
⑨ 発 明 者 服部勝英
愛知県知多郡武豊町六貫山56—
267
⑩ 発 明 者 深津嘉章
愛知県知多郡武豊町塩田170—

⑪ 発 明 者 高橋正雄
愛知県知多郡武豊町谷口23—1
⑫ 発 明 者 竹村章
愛知県知多郡武豊町熊野21—1
⑬ 出 願 人 日本油脂株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目10
番1号

RECEIVED

JAN 04 2002

GROUP 3600

明 細 書

1 発明の名称

含水爆薬組成物およびその製造方法

2 特許請求の範囲

- (1) イ) 硝酸アンモニウム又は硝酸アンモニウムと他の無機酸化塩、ロ) 糖類、ヘ) 水、ニ) 水のゲル化剤、ホ) 必要に応じて添加されるエチレングリコール、ヘ) ニトロパラフィン(炭素数1〜8)、およびト) ニトロパラフィンのゲル化剤からなる組成物に、さらにチ) シラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体を含有させてなることを特徴とする含水爆薬組成物。
- (2) 硝酸アンモニウム又は硝酸アンモニウムと他の無機酸化塩とを水に溶解又は懸濁させ、さらに糖類を溶解又は分散させてなる溶液又は懸濁液に、ニトロパラフィン(炭素数1〜8)とシラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体との混合物とニトロパラフィンのゲル化剤とを混合し予混和してなる混合物を加えて混和した後、さらに水のゲル化剤を添加して均一に混合混和する

ことを特徴とする含水爆薬組成物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、硝酸アンモニウム(以下硝安と称する)又は硝安と他の無機酸化塩、糖類、水、ニトロパラフィン(炭素数1〜8)、ゲル化剤などからなる組成物に、シラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体を含有させてなり、小口径、開放状態で低温においても6号電管によつて起爆し得る含水爆薬組成物およびその製造方法に関するものである。

従来、ニトロパラフィンを含有した爆薬が多種類知られている。すなわち一つは水を含有しないもの、他の一つは水を含有したものである。水を含有させることの意義は、水に無機酸化塩が溶解することによつて爆薬組成物がある程度均一系となり爆発した際の爆発反応性を上げ、その結果、高爆速の爆薬が得られることにある。しかしながら水を含有させるということは、一方では水が感熱効果の役割を担うことと、ニトロパラフィンとの分離の問題を生ずるといふマイナスの効果を有

【字訂正

している。

水を含有しないニトロパラフィン系爆薬については、米国特許 888166 号明細書、米国特許 8877217 号明細書、米国特許 8762970 号明細書等多数の特許明細書に記載されており、雷管で起爆するものや起爆しないもの等、種々のものが知られている。又、水を含有したニトロパラフィン系爆薬については、米国特許 8418444 号明細書、米国特許 8546084 号明細書、米国特許 8765966 号明細書、米国特許 8985598 号明細書等の特許明細書があり、概して、水を含有しないニトロパラフィン系爆薬に比べて雷管起爆性のあるものは少ない。雷管起爆性のあるものの例としては、前記の米国特許 8765966 号明細書、米国特許 8985598 号明細書等があるが、米国特許 8985598 号明細書の場合は無機酸硫酸塩として過塩素酸塩を主体としたものであり、本発明の硝安を主体とした組成物と比べて性能（開放状態起爆性、威力）、価格面において劣る。

管によつて起爆し得るニトロパラフィン系の含水爆薬組成物を得ることができた。また本発明の第 2 の発明はこの含水爆薬組成物の連続製造を可能にし、起爆性を保持するようにした製造方法である。

すなわち、本発明の第 1 の発明である含水爆薬組成物は、イ）硝安又は硝安と他の無機酸硫酸塩、ロ）糖類、ハ）水、ニ）水のゲル化剤、ホ）必要に応じて添加されるエチレングリコール、ヘ）ニトロパラフィン（炭素数 1～8）およびト）ニトロパラフィンのゲル化剤からなる組成物に、さらにチ）シラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体を含有させてなることを特徴とするものである。

又、本発明の第 2 の発明である含水爆薬組成物の製造方法は、硝安又は硝安と他の無機酸硫酸塩とを水に溶解又は懸濁させ、さらに糖類を溶解又は分散させてなる溶液又は懸濁液に、ニトロパラフィン（炭素数 1～8）とシラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体との混合物にニ

特開昭55-15942(2)

又、米国特許 8765966 号明細書の場合は、本発明の組成にある程度類似しているが、その一成分として用いられているガラス微小中空球体（一般に粒径は 10～800 μ ）は、その粒子の表面が比較的平滑で整つた球形であるため、その共存成分であるニトロパラフィンのゲル化物が付着しにくく、一旦付着したニトロパラフィングル化物がガラス微小中空球体から剥れ易いという傾向があり、このため、ニトロパラフィングル化物とガラス微小中空球体との密接な混合状態を保持することが難しく、従つてこの米国特許 8765966 号明細書に記載の組成物は小口径、開放状態で低温という厳しい状態において 6 号雷管によつて起爆しないものであつた。

本発明は、前記の水を含むニトロパラフィン系爆薬の欠点を解消したものであり、シラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体を用いて、これをニトロパラフィンと密接な混合状態にすることによつて、ニトロパラフィンの含有量が少量でも、小口径、開放状態で低温においても 6 号雷

管によつて起爆し得るニトロパラフィン系の含水爆薬組成物を得ることができた。また本発明の第 2 の発明はこの含水爆薬組成物の連続製造を可能にし、起爆性を保持するようにした製造方法である。

次に本発明を具体的に説明する。すなわち、本発明の第 1 の発明である含水爆薬組成物は次の組成からなつている。

硝安又は硝安と他の無機酸硫酸塩（例えば硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム等）は 50～75 %（重量基準、以下同様）含有される。糖類としては例えばベントース、ヘキソース等の単糖類、シロ糖、麦芽糖等の少糖類、デンプン、セルロース等の多糖類等であり、これを 2～7 % 含有させる。水は 5～20 % 好ましくは 10～15 % 含有される。ニトロパラフィン（ニトロメタン、ニトロエタン、又はニトロプロペン）は 5～40 % 含有され、例えばニトロメタンの場合は 7～20 % を含有させることが好ましい。シラス微小中空球体は火山灰の一種であるシラスを焼成して得られるもので、その粒径は通常 80～800 μ である。

シリカ微小中空球体はけい砂の精製物を焼成して得られるもので、その粒径は通常100~1000μという比較的大きいものである。これらの微小中空球体はそれぞれ単独で又は組合せて用いられ、その含有量は1~6%好ましくは2~4%である。又、これらの微小中空球体は、ガラス微小中空球体の粒子が表面の平滑な整った球体であるの比べて、粒子表面が粗い^不整形形状の粒子であり、そのため、後述するように本発明で用いられる微小中空球体はニトロパラフィンのゲル化物との付着性が優れ、両者の密接な混合状態を保持することができた気泡を抱き込み易いという効果がある。又、ガラス微小中空球体は、含水爆薬組成物の起爆性を高性能にするために、その平均粒径が数十μという微細なものをを用いることが要求されるが、本発明で用いられるシリカ微小中空球体又はシリカ微小中空球体は数百μという粗いものでも、十分その起爆性を高性能にすることができるといふ特徴がある。

ニトロパラフィンのゲル化剤としては、例えば

剤にエチレングリコールを加え、水のゲル化剤を分散させた後、そこに水を入れて水をゲル化させて水ゲル化物とする。

次いで水ゲル化物を硝安または硝安と他の無機酸化酸塩（以下、単に硝安等の無機酸化酸塩と略記する）とに混合し、更に糖類を添加して無機酸化酸塩混合物を得る。

一方、ニトロパラフィンの中にシリカ微小中空球体および/又はシリカ微小中空球体（以下単に微小中空球体という）を加えて混合した後、ニトロパラフィンのゲル化剤を加えて、微小中空球体を含有したニトロパラフィングル化物を得る。このニトロパラフィングル化物を前記の無機酸化酸塩混合物の中に加えて混合捏和することによつて含水爆薬組成物を得る。このA法は、水ゲル化物および水ゲル化物と硝安等の無機酸化酸塩との混合物の粘度が高いため、水ゲル化物と硝安等の無機酸化酸塩との混合、および得られた無機酸化酸塩混合物と前記のニトロパラフィングル化物との混合において、それぞれ十分な混合に2分以上の時

ニトロセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース等を用い、0.5~5%使用する。又、水のゲル化剤としては例えば自己架橋型グアガム（例えばピロアンチモン酸カリウムを含有したグアガム）とか、グアガム、キサンタンガムのような各種ガム類とでんぷん類と重クロム酸ナトリウム、ホウ酸アンモニウム等のガム架橋剤とを併用したもの等を0.1~8%使用する。又、エチレングリコールは、本発明の含水爆薬組成物を従来の方法で製造する場合に、水のゲル化剤の分散剤として用いるもので、通常0.5~2%が添加される。なお本発明の第2の発明の製造方法を適用する場合はエチレングリコールは不要である。

次に本発明の第2の発明である含水爆薬組成物の製造方法について説明する。本発明の第1の発明である含水爆薬組成物に従来の製造方法を適用^{の製造方法、含水爆薬組成物の製造方法は、A法とし（第1図参照）、本発明の第2の発明である製造方法をB法とする（第2図参照）。}

A法とは次のとおりである。まず、水のゲル化

間を要する。従つてA法は連続製造に不向きで、バッチ製造に適している。又、粘度の高い無機酸化酸塩混合物に微小中空球体を含有したニトロパラフィングル化物を加えるため、その分散を良くするには数分の捏和時間を要する。このように粘度の高い状態で比較的長い捏和を行なうためにニトロパラフィングル化物と微小中空球体とが分離^{全水素系（水素）}してしまい、このため得られた組成物の起爆性を低下させる。

一方、本発明のB法とは次のとおりである。まず、硝安等の無機酸化酸塩に水を加えて溶解又は懸濁させ、更に糖類を添加した溶液又は懸濁液を得る。一方、ニトロパラフィンに微小中空球体を加えて混合した後、これにニトロパラフィンのゲル化剤を加えて予捏和しニトロパラフィンをゲル化させて、微小中空球体含有の混合物を得る。この混合物に前記の硝安等の無機酸化酸塩の溶液又は懸濁液を加えて混合しながら水のゲル化剤を加えて捏和し、本発明の含水爆薬組成物を得る。なお、ここで懸濁液とは液中に固体が分散し混合し

4
字追加

ている混液のことをいう。

このB法では、水のゲル化は最終の工程で行なわれる。従つて、この最終工程に至る前までの硝安等の無機酸化酸塩と水との混合物は、溶液又は懸濁液であつて流動性が大きく、ニトロパラフィン、微小中空球体およびニトロパラフィンのゲル化剤からなる混合物を、前記の流動性の大きい硝安等の無機酸化酸塩の溶液又は懸濁液に混合溶解する場合、その流動性の良いため両者は十分に混和され、しかもニトロパラフィンのゲル化剤と微小中空球体との分離を生じることなく、最終工程に至り、水のゲル化剤が加えられて混合溶解が行なわれ、本発明の第1の発明である含水爆薬組成物が得られる。この最終工程での混合溶解においても、水のゲル化は急激に進まないため、含水爆薬組成物は、なお流動性を保つたまま次の包装工程へ送ることができる。すなわち、A法では水のゲル化剤が全製造工程の初期に添加されるので、水以外の配合物質が少ない状態であるため水のゲル化が比較的早い段階で起り易いが、B法

では水以外の配合物質もすべて配合された状態において水のゲル化剤が添加されるので、水のゲル化が急激には進まず遅くなる。ここに本発明の第2の発明の製造方法の一つの特徴がある。更に重要な特徴の一つは、シラス微小中空球体やシリカ微小中空球体というようなガラス微小中空球体とは異なつた粒子表面状態の粗い微小中空球体を用いるので、製造工程中で、ニトロパラフィングル化剤と微小中空球体との付着性を保つたまま混合溶解することができ、両者の分離、ひいては組成物全体からのニトロパラフィンの分離が抑制されること、また気泡を抱き込み易いことである。

又、A法でエチレングリコールを使うことは水に対する^{水9}ゲル化剤の分散性を良くすることを目的としている。これに対して、B法では、水のゲル化剤が最後の工程で、硝安等の無機酸化酸塩その他の成分の粒子が存在する中に加えられるので、その粒子間の摩擦によつて、水のゲル化剤はエチレングリコールが無くても十分によく分散するという特徴がある。

2字追加

なお、B法によると含水爆薬組成物全体のゲル化は包装工程の後でも、更に進行して製品となる。

以上、詳細に説明したように、本発明の第2の発明の製造方法(B法)は、中間工程又は最終工程の各混合物が、好ましい流動性を維持しているため、混合が容易で、短時間(通常は1分以下である)で十分に混合溶解することができるので、特に連続製造に適しているという特徴を有していると共に、得られた含水爆薬組成物の燃発性能にも好ましい影響を与える。

次に実施例および比較例によつて本発明の効果を説明する。

なお各例において、製造法は前記のA法又はB法によつて行なつた。又燃発性能試験において、起爆試験は、厚さ0.1mmのポリエチレンフィルムからなる直径25mm、長さ250mmのポリエチレン管に含水爆薬組成物試料を200g充填し、所定温度にした後、砂上(開放状態)で、6号雷管を用いて起爆させ、起爆したか否かを観察することによつて行なつた。又、燃速は前記の起爆試験

と同時にイオンギャップ法によつて測定した。

実施例1～4および比較例1～2

第1表に示す各配合組成を有する含水爆薬組成物を前記のA法又はB法によつて第1表に示す混合溶解時間で製造し、前記の所定のポリエチレン管に充填して、燃発性能試験に供した。その結果は第1表に示すとおりであつた。

第 1 表

項 目	例 号	実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
配合組成 (重量%)	硝 安	61.2	61.2	61.2	61.2	60.2	60.2
	硝酸ナトリウム	—	—	—	—	12.7	12.7
	水	12.8	12.8	12.8	12.8	14.6	14.6
	ニトロメタン	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
	シラス微小中空球体 ²⁾	8.1	—	8.1	—	—	—
	シラス微小中空球体 ³⁾	—	8.1	—	8.1	—	—
	シリカ 微 小	2.7	2.7	2.8	2.8	—	—
	ジメチルアルキル (ヤシ) ペタイン	—	—	—	—	0.1	0.1
	カルムア イド	—	—	—	—	2.0	2.0
	ニトロセルロース	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
製造方法	エチレングリコール	—	—	0.9	0.9	0.9	—
	ビロアジチン ⁴⁾ の リウム含有アゾガム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	製造方法	B	B	A	A	A	B
	混合時間 ⁵⁾ (分)	0.5	0.5	3	3	3	0.5
	連続製造性 ⁶⁾	○	○	×	×	×	○
	燃 火 性 能 試 験 結 果						
	6) 起 爆 試 験						
	+20℃	○	○	○	○	×	×
	0℃	○	○	○	○	—	—
	-5℃	○	○	×	×	—	—
燃 火 性 能 試 験 結 果	燃 速						
	+20℃	2450	2450	2450	2450	—	—
	0℃	2420	2460	2100	2170	—	—
	-5℃	2340	2280	—	—	—	—

した実施例 3～4 よりも低温起爆性が優れ、かつ B 法は A 法に比べて連続製造性があることが示された。一方、微小中空球体を含まない従来のニトロメタン系含水爆薬組成物は比較例 1～2 に示すように、A 法又は B 法によつて製造しても、その起爆性は、常温においても開放状態で雷管起爆性がなかつた (鉄管内の密閉状態では起爆する)。実施例 5～6 および比較例 5～6

本発明におけるシラス微小中空球体又はシリカ微小中空球体と、~~シリカ~~従来のガラス微小中空球体とニトロパラフィン化合物に対する密着性 (粘着性) 等を比較するため、第 2 表に示すように各種微小中空球体を含む各配合組成の含水爆薬組成物を B 法を適用して製造し、その製造工程の最後の工程である水のゲル化剤を添加剤とする工程の混合時間と時間を 1 分または 10 分とする製造を行なつた。またそれらの含水爆薬組成物を既に述べた試験法によつて燃火性能試験を行ない、その結果を第 2 表に示す。

特開昭55-15942(6)

(注) 1) 各例で示した含水爆薬組成物の包装比置は 1.15～1.25 の範囲であつた。

2) 平均粒径 270 μ

3) 平均粒径 360 μ

4) 混合時間とは、A 法においてはニトロパラフィン化合物を無機酸硫酸塩混合物に加えて混合時間をいい、B 法においては、最後の工程である水のゲル化剤を他の成分の混合物に加えて混合時間をいう。

5) 連続製造性における○は連続製造可能を示し、×は連続製造不可能を示す。

6) 起爆試験における○は起爆を示し、×は不爆を示す。

第 1 表の結果から、本発明の第 1 の発明である含水爆薬組成物は実施例 1～4 に示すように 0℃以下で開放状態で雷管起爆性がある。さらに本発明の第 2 の発明である製造方法 (B 法) を適用した実施例 1～2 の場合は -5℃でも開放状態で雷管起爆性があり、従来の製造方法 (A 法) を適用

第 2 表

項 目	例 号	実 施 例				比 較 例	
		5	6	7	8	1	2
配合組成 (重量%)	硝 安	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9
	硝酸ナトリウム	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
	水	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
	ニトロメタン	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	シラス微小中空球体 ²⁾	8.1	—	—	—	—	—
	シラス微小中空球体 ³⁾	—	8.1	—	—	—	—
	ガラス微小中空球体 ⁴⁾	—	—	8.1	8.1	—	—
	シリカ 微 小	2.8	2.8	2.8	2.8	—	—
	ニトロセルロース	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	ビロアジチン ⁵⁾ の リウム含有アゾガム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
製造方法	製造方法	B	B	B	B	B	B
	混合時間 ⁶⁾ (分)	10	10	10	10	1	1
	燃 火 性 能 試 験 結 果						
	6) 起 爆 試 験						
	+20℃	○	○	○	○	○	○
	0℃	○	○	×	×	○	○
	-5℃	○	○	×	×	○	○
	燃 速						
	+20℃	2460	2420	2460	2460	—	—
	0℃	2420	2410	—	—	—	—
	-5℃	2180	2280	—	—	—	—

(注) 1), 2), 3), 5) および 6) は第 1 表の場合と同じ。

4) 平均粒径 110 μ

実施例 7 ~ 12

第 8 表に示す各配合組成を有する含水爆薬組成物を前記の B 法によつて第 8 表に示す混合温度で製造し、既に示した方法により、燃焼性能試験を行なつた。その結果は第 8 表に示すとおりであつた。

第 2 表の結果から、実施例 5 ~ 6 のシラス微小中空球体又はシリカ微小中空球体を用いた本発明の含水爆薬組成物は長時間混合温度しても起爆性能は実施例 1 ~ 2 と同様で、低温起爆性が失われなかつた。しかしガラス微小中空球体を配合し 10 分間という長時間混合温度した比較例 8 の場合は、同じく 10 分間という短時間混合温度した比較例 4 の場合に比べて、低温起爆性が悪くなるという結果を示した。この結果の原因は、ガラス微小中空球体はニトロパラフィン化合物との密着状態が長時間の混合温度によつて互いに分離して組成物中に分散してしまうこと、表面が平滑なために長時間の混合温度によつて気泡が失われてゆくためと考えられる。このようなガラス微小中空球体の性質はそれを含む含水爆薬組成物の取扱いおよび貯蔵中の性能劣化という問題にも影響を与えやすいことを示している。ところが、本発明のシラス微小中空球体又はシリカ微小中空球体の場合は、前記のよう問題が起り難いことが本実施例の結果から容易に推察される。

第 8 表

実施例番号		7	8	9	10	11	12
配合組成(重量%)	硝安	54.9	54.9	48.6	48.6	48.5	54.9
	硝酸ナトリウム	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
	過塩素酸ナトリウム	—	—	6.8	6.8	6.9	—
	水	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2
	ニトロメタン	15.5	15.5	15.5	11.5	11.5	15.5
	ニトロエタン	—	—	—	—	2.0	—
	ニトロプロパン	—	—	—	—	2.0	—
	シラス微小中空球体 ²⁾	2.1	—	2.1	4.8	4.9	1.6
	シリカ微小中空球体 ³⁾	—	2.1	—	—	—	1.6
	シリカ微小中空球体 ⁴⁾	2.9	2.9	2.9	2.9	—	2.9
製造方法	エトセルロース	0.7	0.7	0.7	0.5	0.7	0.7
	ピロアンチモン酸ナトリウム含有アガム	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	混合時間 ¹⁾ (分)	60	60	60	60	60	60
	起爆試験 ⁵⁾	0℃	—	—	○	○	—
	—5℃	○	○	○	○	○	○
燃焼性能試験結果	—10℃	○	○	○	×	×	○
	通過 ⁶⁾	0℃	—	—	8120	8180	8290
	—5℃	8260	8180	8280	7940	8060	8250
	—10℃	8210	8180	8080	—	—	8180

(注) 1), 2), 3), 4), 5) は第 1 表の場合と同じである。

第 8 表の結果でわかるように、硝酸ナトリウムを硝安と併用した実施例 7 ~ 8、および更に過塩素酸ナトリウムを併用した実施例 9 においては、-10℃という低温においても起爆性を有している。実施例 10 はニトロメタンの配合量を他の実施例の場合より少なくし、シラス微小中空球体の配合量を増加させたものであるが、この場合でも-5℃で起爆し、十分低温起爆性があることが示された。実施例 11 は、ニトロメタン、ニトロエタンおよびニトロプロパンの混合物を用いた例であり、実施例 12 は、シラス微小中空球体とシリカ微小中空球体との併用の例であるが、いずれの場合も、0℃以下の低温で開放状態で雷管起爆性を有するものであることが示された。

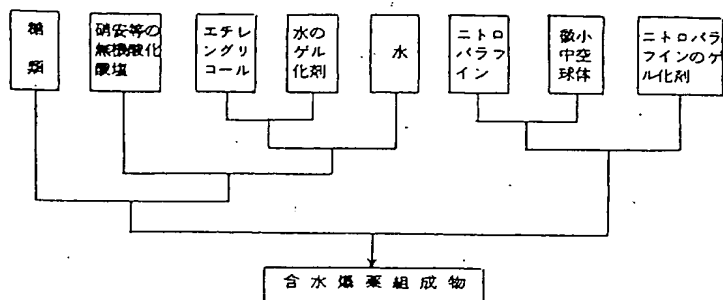
以上、詳細に説明したように、本発明の第 1 の発明である含水爆薬組成物は、従来のガラス微小中空球体よりも粗い粒子でありかつ安価なシラス微小中空球体および／又はシリカ微小中空球体を用いることにより、これら微小中空球体とニトロパラフィン化合物との密着性があるという特性

を有し、製造上、取扱上または貯蔵上の過酷な条件下でもその性能劣化をきたすことなく、小口径で低温下、開放状態においても蓄積起爆性を有するものである。又、本発明の第2の発明である製造方法（B法）によれば、連続製造を可能とし、かつ微小中空球体とニトロパラフィンゲル化物との密着性を損なうことなく前記のような優れた性能を有する本発明の含水爆薬組成物を製造することができる。

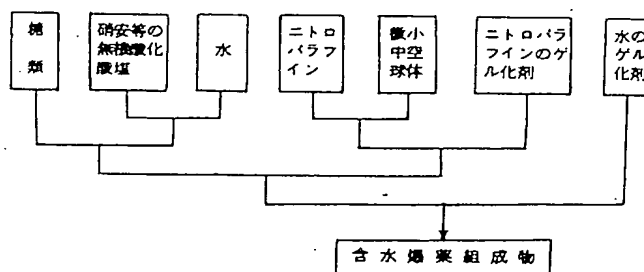
4. 図面の簡単な説明

第1図は従来製造方法に本発明の第1の発明の含水爆薬組成物を適用した製造方法（A法）を説明する工程説明図であり、第2図は本発明の第2の発明の製造方法（B法）を説明する工程説明図である。

第 1 図



第 2 図



特許出願人 日本油断株式会社